

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>B01J 29/04, C07D 301/10, C01B 15/029</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25143</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/00011 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Januar 1997 (03.01.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 00 708.9 11. Januar 1996 (11.01.96) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). GEHRER, Eugen [DE/DE]; Londoner Ring 2, D-67069 Ludwigshafen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Göllheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> OXIDATION CATALYST CONTAINING LANTHANIDE METALS, METHOD OF PRODUCING SAID CATALYST AND OXIDATION PROCESS INVOLVING USE OF SAID CATALYST  <b>(54) Bezeichnung:</b> OXIDATIONSKATALYSATOR MIT EINEM GEHALT AN LANTHANOIDMETALLEN, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND OXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONS-KATALYSATORS  <b>(57) Abstract</b> <p>An oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolith structure is characterised in that it contains 0.01-20 wt % of one or more lanthanide metals from the group lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Oxidationskatalysator mit einem Gehalt an Lanthanoidmetallen, Verfahren zu seiner Herstellung und Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-  
10 Struktur und einem Gehalt an Lanthanoidmetallen, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Oxidationskatalysators sowie verschiedene Oxidationsverfahren unter Verwendung dieses Oxidationskatalysators.

15 Als Oxidationskatalysatoren sind unter anderem Platinmetalle enthaltende Titansilikalite bekannt. So wird in der Literaturstelle J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, S. 1446 - 1447 (1) die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikaliten mit MFI-Struktur beschreiben. Die JP-OS 92/352771 (2)  
20 betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikalit-Katalysators.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Oxidationskatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die  
25 Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck geeignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer sind auch noch oft verbesserungsbedürftige Parameter. Bei palladiumhaltigen Titansilikaliten stellt die Hydrierreaktion in  
30 Gegenwart von Wasserstoff ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Oxidationskatalysatoren mit verbesserten Eigenschaften nennt die nachveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 44 25 672.8 (3).

35 Lanthanoidmetalle zur Katalyse von Epoxidations-Reaktionen in homogener Fahrweise, d.h. in Lösungen in niederen Carbonsäuren und Dichlormethan, nennen Yamanaka et al. in Chemistry Letters, 1994, S. 1717 - 1720 (4). Beispielsweise werden Chloride des Eu, La, Sm und Ce mit Zn und Essigsäure in Gegenwart von O<sub>2</sub> eingesetzt. Als  
40 Reaktionen mit allerdings kurzen Laufzeiten von nur einer Stunde wurde die Epoxidation von Hexen, Styrol und Cyclohexen untersucht.

Speziell die Synthese von Propylenoxid mit dem in (4) genannten  
45 homogenen katalytischen System beschreiben die gleichen Autoren in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, S. 1185 - 1186 (5). Dabei werden in Kurzzeitversuchen unter 10 bar Propylen und 4 bar Sau-

2

erstoff Ausbeuten von 2,2 % an Propylenoxid erreicht. Nachteilig sind jedoch hierbei der hohe Anfall an Zinkacetat sowie die Verwendung von Dichlormethan als ökologisch bedenkliches halogenhaltiges Lösungsmittel.

5

Mischungen von Palladium mit Europium oder Ytterbium auf  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial werden als heterogenes Katalysatorsystem bei der Hydrierung von Propen zu Propan von Imamura et al. in J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90 (1994), S. 2119 - 2124 (6) genannt. Da-

10 bei sollen die Lanthanoide für eine schnelle Aufnahme des Wasserstoffs bei der Hydrierung notwendig sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen universell verwendbaren, einfach herzustellenden und effizient wirkenden Oxidationskatalysator bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man auf heterogenkatalytischem Weg ohne Zink und Essigsäure Propylenoxid aus Propen  
20 erhält, wenn man Lanthanoide und Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur zu einem neuartigen Katalysator zusammenfügt und damit eine Reaktionsmischung aus Olefin, Sauerstoff und Wasserstoff umsetzt. Als Vorteil ergibt sich, daß ohne Salzanfall oder entstehende organische Koppelprodukte eine effiziente  
25 Direktoxidation erfolgen kann.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung einen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikatiten mit Zeolith-Struktur, welcher durch einen Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-%  
30 an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium gekennzeichnet ist. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Lanthanoidmetalle jeweils in mindestens  
35 zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor. Im Sinne der Erfindung ist es nämlich besonders vorteilhaft, wenn der Oxidationskatalysator vor seinem Einsatz die Lanthanoidmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthält. Die verschiedenen Bindungs-  
40 energiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

45 Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe + 3 und + 1, + 3 und + 2 oder + 3 und + 4 sein.

3

Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5, insbesondere 10 : 90 bis 90 : 10 vor.

Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe + 1, + 2 und + 3 oder + 2, + 3 und + 4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von (0,05-20) : (0,05-20) : 1, insbesondere (0,1-10) : (0,1-10) : 1 vor.

- 10 Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, + 1, + 2 und + 3 oder 0, + 1, + 2 und + 4 oder 0, + 2, + 3 und + 4 oder 0, + 1, + 3 und + 4 oder 0, + 1, + 2, + 3 und + 4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei
- 15 den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

Unter den Lanthanoidmetallen wird Europium bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Europium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.

20

Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von mindestens zwei Europiumspecies die entsprechenden

- 25 Werte für die Energien des Eu 3d<sub>5/2</sub>-Zustandes bei 1134,8 ± 1,0 eV und 1125,5 ± 1,0 eV.

Die Basis für den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator bilden bekannte Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur,

- 30 vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin
- 35 titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Mordenit, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith. Ferner sind mesoporöse titanhaltige Materialien nach EP-A 670 286 oder US-A 5 057 296 einsetzbar.

- 40 Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Silikalits teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

45

4

Der Gehalt an den genannten Lanthanoidmetallen im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

5

Außer mit den genannten Lanthanoidmetallen kann der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und

10 Platin modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

15 Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen oder Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle hergestellt. Für die bevorzugte Ausführungsform mit Lanthanoidmetallen mindestens zwei verschiedene Bindungsenergiezustände ist diese bevorzugte Herstellweise  
20 zusätzlich dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Lanthanoidmetalle einstellt.

25

So kann das Aufbringen der Lanthanoidmetalle beispielsweise durch Imprägnieren mit einer Lanthanoidmetallsalzlösung aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 55°C, erfolgen.

30 Ebenso können überkritische Gase als Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Salze können dabei z. B. die entsprechenden Chloride oder Acetate eingesetzt werden, im Fall von Europium sollen hier Europium(III)-chlorid und Europium(III)-acetat genannt werden. Hierbei ist die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem  
35 resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-% an Lanthanoidmetall erzielt werden.

Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in

40 Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators mit Lanthanoid-

45 metallen mindestens zwei verschiedener Bindungsenergiezustände mit Salzlösungen der Lanthanoidmetalle in höheren Oxidationsstufen imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator

## 5

in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere 25 bis 100°C, vor allem 30 bis 70°C, durchführt.

5

- Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolith-Struktur, werden in der Regel hergestellt, indem man ein Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadium-10 quelle und Siliciumdioxid, in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonen-Verbindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Mineralisatoren kristallisiert. Als organische stickstoffhaltige 15 Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

- Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadiumsilikalite muß eine 20 Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkali-metallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) < 100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.

- 25 Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadiumsilikalits mit MFI-Struktur erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140-190°C, insbesondere 160-180°C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und 30 einen hohen pH-Wert von beispielsweise 12-14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich verringert werden.

- Von Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis 35 0,5 µm, insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2 µm im mittleren Partikeldurchmesser.

- Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadiumsilikalit nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei 40 100-120°C getrocknet werden.

- Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden. 45 den. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter



Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte < 550°C begrenzen.

Zur Modifizierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators  
5 können außer den schon genannten Zusätzen von Lanthanoidmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung, beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemi-  
10 sche Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigten Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei 550 cm<sup>-1</sup> und bei 960 cm<sup>-1</sup> treten bei titanhaltigen Zeolithen  
15 mit MFI-Struktur beispielsweise signifikante Banden auf, die das Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator kann bei einer Reihe  
20 von Oxidationsreaktionen mit guter Wirkung eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind hier die Epoxidierung von Olefinen und die Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfah-  
25 ren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

30 Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Fest-  
35 bettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als  
40 Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutli-  
45 che Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von - 5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich  $H_2 : O_2 = 1 : 10$  bis  $1 : 1$  variiert werden und ist besonders günstig bei  $1 : 5$  bis  $1 : 1$ . Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt in der Regel bei  $1 : 1$  bis  $1 : 20$ , vorzugsweise  $1 : 1,5$  bis  $1 : 10$ . Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden. Das molare Verhältnis Olefin zu Trägergas liegt dann in der Regel bei  $50 : 1$  bis  $1 : 10$ , insbesondere bei  $20 : 1$  bis  $1 : 1$ .

Als inertes Trägergas eignen sich neben Stickstoff und Kohlendioxid Edelgase wie Helium, Neon, Argon, Krypton oder Xenon und gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, vor allem 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, neo-Pentan, n-Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,3-Dimethylbutan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan, Cyclopentan, Benzol, Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Bevorzugt werden Stickstoff und gesättigte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe als inertes Trägergas. Es können auch Mischungen der aufgezählten inertesten Trägergase eingesetzt werden.

Speziell bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung von Propen kann man Propan hinzufahren, so daß bei einem entsprechenden Überschuß an Trägergas obere Explosionsgrenzen von Gemischen aus Propen, Propan, Wasserstoff und Sauerstoff sicher überschritten werden und sich sowohl im Reaktor als auch in Zu- und Ableitungen kein explosionsfähiges Gemisch bilden kann.

30

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure,

Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen

15 Oxidationskatalysators durchführt.

Wie bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung kann man auch hier in flüssiger Phase in Suspensionsfahrweise oder in der Gasphase oder in überkritischer Phase mit einer Festbettanordnung arbeiten. Bezüglich der Temperatur und mitzuverwendender Lösungsmittel und inerter Trägergase gilt ebenfalls das dort Gesagte. Der Druck kann in einem tränergashaltigen System bis zu 100 bar betragen. Das molare Verhältnis von  $H_2$  :  $O_2$  liegt üblicherweise bei 1 : 15 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 10 bis 1 : 1.

25

Eine Regenerierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abbrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650 °C und nachfolgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden.

30

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann auch mittels einer mineralsauren Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

35

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

40

45

## Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikalits.

5

Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose,

- 10 klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser
- 15 auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l-fassenden Rührautoklaven. Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension)
- 20 wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter Luft bei 500°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Template abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

25

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von < 0,01 Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> gerechnet) betrug 97 %. Die Kristallitgröße lag bei ca. 0,1 - 0,15

30 µm und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei 960 cm<sup>-1</sup> und 550<sup>-1</sup>.

## Beispiel 2

- 35 Zur Imprägnierung mit Europium wurde zunächst aus 0,522 g Europium(III)-chlorid und 50 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine weiße Suspension hergestellt. In einem Rundkolben wurden 30 g des frisch hergestellten Titansilikalits aus Beispiel 1 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vorbereiteten Eu-Ammoniak-Suspension und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck.
- 40 Abschließend wurde die Suspension bei 60°C unter Vakuum (19 mbar) eingedampft und getrocknet. Das weiße Produkt wurde direkt zur
- 45 Reduktion weiterverwendet.

## 10

In einem Labordrehrohrofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Eu-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 min. bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gas-mischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer 5 Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe. Der Europiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,69 Gew.-% bestimmt.

## 10 Beispiel 3

Mit dem Katalysator aus Beispiel 2 wurde in einer Druck-Apparatur unter Explosionsschutz die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid in Suspensionsfahrweise bei 25 - 30°C 15 untersucht.

Dazu wurden in den Druckreaktor 0,1 g Katalysator in 10 ml Methanol als Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 l/min Wasserstoff für die Dauer von 30 min behandelt. Danach 20 wurden auf den Reaktor 40 bar Stickstoff aufgepreßt und druck-geregelt 10 ml/min Wasserstoff sowie 100 ml/min Sauerstoff für die Dauer von 4,5 Stunden eindosiert.

Im Reaktionsaustrag wurden mittels Jodometrie 0,44 Gew.-% Wasserstoffperoxid titrimetrisch bestimmt. 25

## Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von 30 Propylenoxid (PO) aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol/Wasser als Lösungsmittel.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml Methanol als Lösungsmittel 2 g Katalysator aus Beispiel 2 unter ständigem Rühren suspendiert. Bei 50°C und einem Druck von 5 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 5 l/h Propen, 0,25 l/h Wasserstoff, 1 l/h Sauerstoff und 0,5 l/h Stickstoff eingeleitet. 35

40 Im Abgasstrom (6,8 l/h) wurden gaschromatographisch über einen Zeitraum von 21 Stunden Analysen zum PO-Gehalt durchgeführt. Nach 7 h lagen die PO-Werte bei 71 ppm, nach 11 h bei 178 ppm, nach 13 h bei 240 ppm und nach 19 h bei 280 ppm.

11

Propan wurde über den gesamten Zeitraum konstant mit 0,22 Vol-% gemessen und entspricht damit dem im eingesetzten Propan vorliegenden Pegel an Verunreinigung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadium-silikaliten mit Zeolith-Struktur, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Prometium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lanthanoidmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 2 mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% Europium, dadurch gekennzeichnet, daß das Europium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegt.
4. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.
5. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.
6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 2 bis 5 durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen oder Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Lanthanoidmetalle einstellt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators nach Anspruch 6 durch Imprägnieren mit Salzlösungen der Lanthanoidmetalle in höheren Oxidationsstufen und anschließende Hydrierung des getrockneten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C durchführt.

13

8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 umsetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.

- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 8 oder 9.

11. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durchgeföhrt.

15

20

25

30

35

40

45



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter- national Application No  
 PCT/EP 97/00011

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 B01J29/04 C07D301/10 C01B15/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 B01J C01B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 853 202 A (KUZNICKI STEVEN M) 1 August 1989 see claims 1,5	1,5
Y	---	4,6-11
A	EP 0 631 983 A (BASF AG) 4 January 1995 ---	
Y	EP 0 469 662 A (ENIRICERCH SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5 February 1992 see claims 1,3	4
Y	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993 see claims 1,12	6-10
P,Y	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 January 1996 cited in the application see claims 1,10 -----	11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

 \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 1997

Date of mailing of the international search report

22.05.97

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/00011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4853202 A	01-08-89	CA 1330431 A	28-06-94
		AU 623357 B	14-05-92
		AU 2736188 A	28-06-90
		DE 3877582 A	25-02-93
		EP 0372133 A	13-06-90
		ES 2042770 T	16-12-93
		JP 2184516 A	19-07-90
		US 5011591 A	30-04-91
-----			
EP 0631983 A	04-01-95	DE 4322022 A	12-01-95
-----			
EP 0469662 A	05-02-92	IT 1243772 B	28-06-94
		AT 128111 T	15-10-95
		DE 69113163 D	26-10-95
		DE 69113163 T	30-05-96
		ES 2077791 T	01-12-95
		JP 4288029 A	13-10-92
		US 5409876 A	25-04-95
		US 5235111 A	10-08-93
-----			
EP 0568336 A	03-11-93	US 5262550 A	16-11-93
		AT 129708 T	15-11-95
		DE 69300720 D	07-12-95
		DE 69300720 T	11-04-96
		ES 2079236 T	01-01-96
		JP 6009592 A	18-01-94
-----			
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A	16-02-96
		CA 2195574 A	01-02-96
		WO 9602323 A	01-02-96
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 B01J29/04 C07D301/10 C01B15/029

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 B01J C01B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 853 202 A (KUZNICKI STEVEN M) 1. August 1989 siehe Ansprüche 1,5	1,5
Y	---	4,6-11
A	EP 0 631 983 A (BASF AG) 4. Januar 1995 ---	
Y	EP 0 469 662 A (ENIRICERCH SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,3	4
Y	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. November 1993 siehe Ansprüche 1,12	6-10
P,Y	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,10 -----	11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

22. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 3818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Thion, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4853202 A	01-08-89	CA 1330431 A	28-06-94
		AU 623357 B	14-05-92
		AU 2736188 A	28-06-90
		DE 3877582 A	25-02-93
		EP 0372133 A	13-06-90
		ES 2042770 T	16-12-93
		JP 2184516 A	19-07-90
		US 5011591 A	30-04-91
-----			
EP 0631983 A	04-01-95	DE 4322022 A	12-01-95
-----			
EP 0469662 A	05-02-92	IT 1243772 B	28-06-94
		AT 128111 T	15-10-95
		DE 69113163 D	26-10-95
		DE 69113163 T	30-05-96
		ES 2077791 T	01-12-95
		JP 4288029 A	13-10-92
		US 5409876 A	25-04-95
		US 5235111 A	10-08-93
-----			
EP 0568336 A	03-11-93	US 5262550 A	16-11-93
		AT 129708 T	15-11-95
		DE 69300720 D	07-12-95
		DE 69300720 T	11-04-96
		ES 2079236 T	01-01-96
		JP 6009592 A	18-01-94
-----			
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A	16-02-96
		CA 2195574 A	01-02-96
		WO 9602323 A	01-02-96
-----			